

5
T S1/7

1/7/1

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI

(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

003211261

WPI Acc No: 1981-71816D/198140

Long-acting biocidal agents for use in water - consisting of PVC or its copolymer contg. PVC-soluble substance, water-soluble substance and an active substance e.g. tributyl-tin oxide

Patent Assignee: VEB CHEMIEKOMB BITT (FARF)

Inventor: KOCHMANN W; LAFRENNZ M; LANGE E; MUELLER F; NAUMANN J; PFEIFFER H

D; THUST U; TRAUTNER K

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DD 149302	A	19810708				198140 B

Priority Applications (No Type Date): DD 219393 A 19800303

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
DD 149302	A	15		

Abstract (Basic): DD 149302 A

New long-acting agents for combatting undesired and injurious organisms in natural and artificial waters consist of homo- or copolymers of vinyl chloride with the addition of 15-30% substances dissolved in the PVC (pref. carboxylic acid esters or phosphates), 0.5-20% (pref. 2-15%) water-soluble substances (pref. inorganic salts) and 1-20% (pref. 2-10%) active substances (pref. tributyl-tin cpds.). Active substance combinations may be used in a concn. of 0.5-5% (pref. 2-5%).

Used for control of organisms such as bacteria, algae, fungi and snails in aqs. systems. The agents have a prolonged duration and broad spectrum of activity, use economically favourable polymers, use simple technology, and have minimal pollution potential.

Derwent Class: A97; C03; D15; D22; E12

International Patent Class (Additional): A01N-025/10; A01N-055/04



PATENT-SCHRIFT 149 302

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

Int. Cl.³

(11) 149 302

(44) 08.07.81

3(51) A 01 N 25/10
A 01 N 55/04

(21) WP A 01 N / 219 393

(22) 03.03.80

(71) VEB Chemiekombinat Bitterfeld, DD

(72) Kochmann, Werner, Dr. Dipl.-Chem.; Lafrenz, Michael, Dr.med.;
Lange, Eckehard, Dipl.-Chem.; Möller, Friedrich-Wilhelm, Dr.
Dipl.-Biol.; Naumann, Jutta; Pfeiffer, Hans-Dieter,
Dipl.-Chem.; Thust, Ulf, Dr. Dipl.-Chem.; Trautner, Kurt,
Dipl.-Chem.; Wigert, Heinz, Dr. Dipl.-Chem.; Ziegler, Kurt,
Prof. Dr.med., DD

(73) siehe (72)

(74) Dieter Angermann, VEB Chemiekombinat Bitterfeld,
Patentabteilung, 4400 Bitterfeld

54) Mittel zur Bekämpfung von unerwünschten Organismen in
Gewässern

57) Die Erfindung betrifft neue Mittel mit Langzeitwirkung zur
Bekämpfung von schädlichen und unerwünschten Organismen in
natürlichen und künstlichen Gewässern. Die erfindungsgemäßen
Mittel sind geeignet zur Bekämpfung von Algen, Bakterien, Pilzen und
Schnecken, die Erreger von Krankheiten, Zwischenwirte für Schistosomen
und anderen Parasiten und Ursache von Produktionsstörungen und
Qualitätsmängel sind. Das Wesen der Erfindung besteht in der
Verwendung von bisher für diesen Zweck nicht benutzten Homo- und
Heteropolymerselenen des Vinylchlorids, vor allem PVC, mit Zusätzen von
5 bis 30% im Polymer gelösten, 0,5 bis 20%, vorzugsweise 2 bis 15%
wasserlöslichen Stoffen, die eine Kombination von Quell- und
Lösungsvorgängen des Trägerstoffes mit langer Dauerwirksamkeit der
bis 20%, vorzugsweise 2 bis 10%, zinnorganischen Wirkstoffe
bewirken, wobei 0,5 bis 5%, vorzugsweise 2 bis 5%, Kombinationswirk-
stoffe zugesetzt werden können.

VEB CHEMIEKOMBINAT BITTERFELD

Bitterfeld, 28. 2. 1980
2029

Mittel zur Bekämpfung von unerwünschten und
schädlichen Organismen in natürlichen und
künstlichen Gewässern

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Mittel mit Langzeitwirkung zur Bekämpfung von schädlichen und unerwünschten Organismen in natürlichen und künstlichen Gewässern, vor allem von Bakterien, Algen, Pilzen und Schnecken, die einerseits als Erreger von Krankheiten und als Zwischenwirte für Krankheitserreger bekannt oder oft Ursache von Produktionsstörungen und Qualitätsbeeinträchtigungen von Materialien sind.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Bekämpfung der genannten Organismen kann durch unterschiedliche Methoden mit einer Vielzahl von Mitteln erfolgen. So ist die Bekämpfung durch Energiezufuhr (Wärme, Strahlung) möglich. Sie ist aber auf eng begrenzte Räume beschränkt und somit für die Anwendung bei größeren Wassermengen ungeeignet.

Des weiteren sind eine große Anzahl von Verfahren bekannt, die auf der Anwendung chemischer Mittel beruhen. Die Wirkstoffe werden zumeist schubweise oder kontinuierlich zusammen mit

geeigneten Zusatzstoffen den betreffenden Systemen zugegeben. Dadurch ergibt sich eine erhebliche Belastung der Umwelt, die eine Anwendung in natürlichen Gewässern unmöglich macht.

Es ist weiterhin bekannt, Wirkstoffe in Kombination mit bestimmten Trägerstoffen anzuwenden, die durch verschiedene Mechanismen physikalischer oder physikalisch-chemischer Natur die Wirkstoffe langsam in kleinen Mengen mehr oder weniger kontinuierlich an die umgebenden Systeme abgeben. Dadurch werden Vorteile erzielt, die vor allem in geringerer Umweltbelastung durch Wegfall von Formulierungshilfen, in geringerer Wirkstoffabgabe und vor allem in Erzielung einer Langzeitwirkung bestehen.

Die gewünschte langdauernde Wirkstoffabgabe konnte jedoch bisher nur in wenigen Ausnahmen erreicht werden. Beispielsweise konnte die Absicht erreicht werden, indem bestimmte Elastomere (Kautschuke) als Trägerstoffe unter Verwendung von Ruß als Diffusionsverzögerer eingesetzt werden (DE-OS 1 642 286). Die gute Wirkung wird einer unbekannten Reaktion während der Vulkanisation zugeschrieben. Auf der Grundlage unbekannter Reaktionen besteht in jedem Falle die Gefahr von starken Eigenschaftsschwankungen in Abhängigkeit von Produktionschargen. Da die Trägerstoffe nach der Anwendung nicht zurückgewonnen werden können, ist die Verwendung von elastomeren Stoffen, besonders nach dem zusätzlichen Arbeitsgang der Vulkanisation, sehr aufwendig.

Aus anderen Polymersystemen ist die gleichmäßige Wirkstoffabgabe nicht in einem zufriedenstellenden Ausmaß erreicht worden.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Entwicklung von Mitteln zur Bekämpfung von Schadorganismen in wäßrigen Systemen mit Hilfe eines geeigneten Wirkstoff-Polymersystems unter Verwendung von ökonomisch günstigen Polymeren. Die Mittel sollen eine hohe Dauerwirkung mit breitem Wirkungsspektrum, geringer Umweltbelastung und einfacher Anwendungstechnologie verbinden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist das Auffinden eines neuen Wirkstoff-Polymerensystems, das bei ökonomisch günstigen Herstellungsmöglichkeiten die Vorteile einer ausreichenden Langzeitwirkung, einer geringen Umweltbelastung und eine einfache Anwendungstechnologie aufweist.

Es wurde gefunden, daß Wirkstoff-PVC-Systeme, insbesondere Homo- und Mischpolymerisate des Vinylchlorids mit zinnorganischen Verbindungen als Wirkstoffe, die geforderte Langzeitwirkung verbunden mit den anderen gewünschten Eigenschaften aufweist, wenn das System mit Zusätzen kombiniert wird, die Quell- und Lösungsvorgänge bewirken.

Eine besonders vorteilhafte und überraschende Eigenschaft ist die kurzzeitig schnellere Abgabe eines kleinen Teils der Wirkstoffe, wodurch eine willkommene stärkere Anfangswirkung erzielt wird. Danach erfolgt die Wirkstoffabgabe durch Diffusionsvorgänge, die durch die Quellung des Trägerstoffes sowie durch Herauslösung löslicher Hilfsstoffe über mehrere Monate bis Jahre nahezu konstant bleibt.

Die Mittel enthalten außer Homo- und Mischpolymerisaten des Polyvinylchlorids 15 bis 30 % im Polymer gelöste Stoffe und 0,5 bis 20 %, vorzugsweise 2 bis 15 %, wasserlösliche Stoffe sowie 1 bis 20 %, vorzugsweise 2 bis 10 %, Wirkstoffe. Außerdem können geringe Mengen an notwendigen Plasthilfsstoffen enthalten sein.

Als in PVC lösliche Stoffe verwendet man vorteilhafterweise längerkettige Alkylester zweibasischer Carbonsäuren, aber auch andere kunststofffreundliche Ester wie Phosphate, Glykolester, epoxidierte Verbindungen, wie zum Beispiel Dimethyl-, Dibutyl-, Dioktyl-, Didecyl- und Didodecylphthalat, Dioktyladipat, -azelat, -sebazat, Trioctyl- oder Trikresylphosphat.

Als wasserlösliche Stoffe verwendet man anorganische Salze wie Natriumchlorid, Kalziumchlorid, Magnesiumsulfat oder Magnesiumchlorid in feingemahlener Form. Bei Verwendung wasserlöslicher Wirkstoffe können diese selbst als lösliche Stoffe betrachtet werden und der Gehalt an anorganischen Salzen kann im entsprechenden Maße verringert werden oder ganz entfallen.

Als Wirkstoffe sind vor allem biologisch aktive zinnorganische Verbindungen geeignet, besonders Bis-(tri-n-butylzinn)-oxid und dessen Säurederivate, die ein breites Wirkungsspektrum aufweisen. Zur Verstärkung von bestimmten Wirkungen können auch andere Wirkstoffe zusätzlich in Mengen von 0,5 bis 5 %, vorzugsweise 2 bis 5 %, in die Mittel eingearbeitet werden. Dafür kommen verschiedene Stoffe in Frage, zum Beispiel Tetramethylthiuramdisulfid, kondensierte beziehungsweise substituierte Phenole, Dithiocarbamate, Diphenyläther, 2-Mercaptobenzthiazol, Salicylanilide, Triazine und Chloracetamid.

Die erfindungsgemäßen Mittel sind geeignet, unerwünschte und schädliche Organismen in wäßrigen Systemen zu bekämpfen beziehungsweise ihre Zahl wesentlich einzuschränken. Das betrifft Algen, Pilze, Bakterien und Mollusken in künstlichen oder natürlichen Gewässern. Die Verwendung kann zum Beispiel in Industrieanlagen, in Kühlkreisläufen, in Wasserreservoirien, in Abwassersystemen, in Abflüssen, zum Schutz von unter Wasser befindlichen Gegenständen und zur Bekämpfung von Schnecken, die zum Beispiel als Zwischenwirte der in tropischen und subtropischen Gebieten weitverbreiteten Schistosomiasis und anderer Parasitosen dienen, erfolgen.

Die geringe Umweltbelastung durch die erfindungsgemäßen Mittel zeigte sich unter anderem auch bei toxikologischen Untersuchungen, wobei Wasserproben, die mit den Wirkstoff-Trägerstoff-Systemen in Kontakt waren, auf Versuchstiere selbst bei halbjähriger Verfütterung in Überdosen keine negativen Auswirkungen hatten.

Weitere Vorteile der Mittel liegen in der Variabilität der Anwendung. So können die Wirkstoff-Trägerstoff-Kombinationen in verschiedensten Formen hergestellt und verwendet werden, zum Beispiel als Bänder, Folien, Granulat, Blöcke, Netze, Fasern, Pellets, Beschichtungsmittel u.a. mehr. Es ist häufig vorteilhaft, die Mittel so einzusetzen, daß sie leicht wieder aus dem wäßrigen System entfernt werden können. Die Handhabung ist ~~einfach und unbedenklich. Die Herstellung erfolgt nach üblichen~~

Verarbeitungstechnologien für PVC unter Berücksichtigung der Wirkstoffeigenschaften. Diese erfindungsgemäßen Mittel sind durch die Eigenschaften der verwendeten Wirkstoff-Träger-Systeme wie folgt gekennzeichnet:

- Durch eine Sofortabgabe von Wirkstoff im Kontakt mit Wasser in 0 bis 24 Stunden von 5 bis 50 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ und Tag
- und durch eine Dauerabgabe von 0,1 bis 3 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ und Tag, die je nach Wirkstoffart und -gehalt von einigen Monaten bis einigen Jahren anhält.

Ausführungsbeispiel

Die folgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung, ohne sie darauf zu beschränken.

Zunächst sollen in der Tabelle I die erfindungsgemäßen Mittel angegeben werden. Die Mengenangaben beziehen sich auf 100 Masseteile des Polymers.

Tabelle I

Mittel Nr.	Wirkstoffe	Teile	in PVC gelöste Stoffe	Teile	in Wasser lösliche Stoffe	Teile
1	Tributyl- zinnoxid	5	Dibutyl- phthalat	20	Natrium- chlorid	20
			Dioktyl- phthalat	17		
2	Tributyl- fluorid	4	Dioktyl- phthalat	30	Natrium- chlorid	5
	Tributyl- zinnoxid	4				
	Thiuram	2				
3	Tributyl- zinnoxid	10	Dioktyl- adipat	35	Magnesium- sulfat	10
	2-Mercapto- benzthiazol	2				
4	Tributyl- zinnsbenzoat	5	Didode- cylphtha- lat	38	Natrium- chlorid	20
	Thiuram	2				
5	Tributyl- zinnsali- zylat	10	Dibutyl- sebazat	20	Kalzium- chlorid	10
			Trikre- sylphos- phat	15		
6	Tributyl- zinnoxid	2	Dioktyl- adipat	20	Natrium- chlorid	30
			Dibutyl- phthalat	15		
7	Tributyl- zinnoxid	5	Dimethyl- phthalat	25	Natrium- chlorid	20
	Zn-diäthyl- dithiocarba- mat	3	Dioktyl- sebazat	10		

Fortsetzung Tabelle I

Mittel Nr.	Wirkstoffe	Teile	in PVC gelöste Stoffe	Teile	in Wasser lösliche Stoffe	Teile
8	Tributyl- zinnbenzoat	5	Dibutyl- phthalat	35	Natrium- chlorid	10
	Hexachloro- phen	5				
9	Tributyl- zinnoxyd	5	Didecyl- phthalat	30	Natrium- chlorid	20
	Simazin	3				
10	Tributyl- zinnfluorid	5	Dibutyl- phthalat	15	Kalzium- chlorid	20
	2'-Hydroxy- 2,4,4'-tri- chlordiphenyl- äther	3	Dioktyl- phthalat	20		

Beispiel 1:

Wirkstoffabgabe erfindungsgemäß verwendeter Mittel

Prüfmethode

Prüfkörper der Mittel 1 bis 10 aus Tabelle I der Abmessung 0,5 x 2 x 3 cm werden mit Wasser in Kontakt gebracht (pro cm² Oberfläche 2 cm³ Wasser) und die nach unterschiedlichen Zeiten in das Wasser diffundierte Wirkstoffmenge analytisch erfaßt. Die Ergebnisse sind in Tabelle II angegeben:
Diffusionsgeschwindigkeit in µg/cm² · d). Bei zwei Wirkstofftypen sind die Werte nacheinander aufgeführt.

Tabelle II

Mittel Nr.	Diffu- sions- geschin- digkeit	Langzeitdiffusionsgeschwindigkeit			
		nach 1 Tag	30	(nach Tagen) 120	240
1	15	0,28	0,25	0,25	0,18
2	37 ⁺ -4,2	0,27 ⁺ -0,12	0,24 ⁺ -0,11	0,25 ⁺ -0,1	0,22 ⁺ -0,1
3	50 -3,7	0,30 -0,1	0,30 -0,13	0,28 -0,1	0,28 -0,1
4	14 -4,1	0,24 -0,1	0,27 -0,1	0,23 -0,1	0,22 -0,1
5	21	0,27	0,17	0,23	0,18
6	7,8	0,17	0,12	0,12	0,13
7	17 -2,8	0,22-0,08	0,24-0,09	0,21-0,07	0,20-0,05
8	12 -6,2	0,20-0,15	0,19-0,14	0,22-0,11	0,15-0,09
9	14 -1,7	0,23-0,06	0,20-0,04	0,27-0,05	0,20-0,07
10	5,9-5,2	0,12-0,13	0,13-0,11	0,10-0,09	0,10-0,10

+ TBTO und TBTF als Summe

Beispiel 2:

Molluskizide Wirkung erfindungsgemäßer Mittel

Die molluskizide Wirkung wird bei gleichzeitiger Prüfung der Beeinflussung des Biotops (Fische, Wasserpflanzen) ermittelt. Dazu werden in 25 l-Aquarien, die mit gewaschenem Kies, gefiltertem Leitungswasser und Wasserpflanzen (Elodea spez. und Potamogeton spez.) versehen sind und bei Temperaturen zwischen + 21 und 24 °C gehalten werden, wobei ein Wasserwechsel von 5 l/h kontinuierlich erfolgt, bestimmte wirksame Oberflächen der Mittel (nach Tabelle I) über Zeiträume von 12 bis 18 Monaten eingebracht und die Wirkung auf eingesetzte Schnecken

(*Biomphalaria glabrata*), deren Laich und Fische (*Lebistes reticulatus*) in Abhängigkeit von der Einwirkungszeit geprüft.

In regelmäßigen Zeitabständen werden neue Schnecken und Fische eingesetzt. Parallel werden Kontrollversuche ohne erfindungsgemäße Mittel durchgeführt.

Die Bewertung erfolgt nach der Bonitur.

Wirkung auf:

<u>Schnecken</u>	<u>Schneckenlaich</u>	<u>Fische</u>	<u>Pflanzen</u>
0 keine Wirkung	keine Wirkung	unverändert	unverändert
1 bis 20 % tot	bis 20 % geschlüpfte Schnecken tot	geringe Wirkung	leicht verzögertes Wachstum
2 bis 40 % tot	bis 40 % geschlüpfte Schnecken tot	bis 50 % tot	erheblich beeinträchtigt
3 bis 60 % tot	bis 60 % geschlüpfte Schnecken tot	bis 100 % tot	abgestorben
4 bis 80 % tot	bis 80 % geschlüpfte Schnecken tot	-	-
5 bis 100 % tot	bis 100 % geschlüpfte Schnecken tot	-	-

Die Ergebnisse sind in Tabelle III dargestellt.

Tabelle III

Mit- Wirkung auf Organismen (nach Tagen):
tel

Nr.	Schnecken				Schnecken- laich				Fische				Pflanzen			
	60	120	240	360	60	120	240	360	60	120	240	360	60	120	240	360
1	5	5	5	5	5	5	5	5	0	0	0	0	1	1	1	1
2	5	5	5	5	5	5	5	5	0	0	0	0	2	1	1	1
3	5	5	5	5	5	5	5	5	0	0	0	0	2	2	1	1
4	5	5	5	5	5	5	5	5	0	0	0	0	1	1	1	1
5	5	5	5	5	5	5	5	5	0	0	0	0	1	1	1	1
6	5	5	5	4	5	4	4	4	0	0	0	0	1	1	0	0
7	5	5	5	5	5	5	5	4	0	0	0	0	1	1	1	1
8	5	5	5	5	5	5	5	4	0	0	0	0	1	1	1	1
9	5	5	5	5	5	5	5	4	0	0	0	0	1	1	1	1
10	5	5	5	5	5	5	5	4	0	0	0	0	1	1	1	1

Beispiel 3:

Fungizide und bakterizide Wirkung erfindungsgemäßer Mittel

Die Prüfung der bakteriziden und fungiziden Wirkung erfolgt in einem modifizierten Hemmhoftest. Ein kleiner Würfel der Abmessung (0,5 x 0,5 x 0,5 cm) wird in eine Malz-Agar-Nährlösung eingebracht, die mit Bakterien und Pilzen beimpft sind. Testorganismen waren *Escherischia coli* (1), *Staphylokokkus aurens* (2), *Cadida albicans* (3), *Trychophyton mentagrophytes* (4). Nach einer Bebrütungszeit von 6 Tagen bei einer Temperatur von 37 °C bei Bakterien und 4 Wochen bei 22 °C bei Pilzen wird der Hemmhof in mm ermittelt. Die Wirksamkeit wurde nach verschiedenen Auslaugzeiten mit Wasser ermittelt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle IV zusammengestellt.

Tabelle IV

Mittel Nr.	Wirksamkeit nach Tagen (Hemmhof in mm)												
	30				60				120				
	Testorganismen	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
1		5	14	10	10	6	12	12	11	4	10	8	8
2		14	19	14	17	14	20	12	16	12	17	15	12
3		12	29	23	27	10	28	24	21	10	26	22	24
4		8	17	13	12	9	16	11	11	9	14	12	10
5		7	14	10	8	6	14	9	9	7	14	9	8
6		2	10	5	5	3	9	4	4	3	11	3	5
7		3	14	7	7	3	12	6	9	3	9	6	6
8		23	24	18	22	21	20	17	16	18	23	17	15
9		4	11	9	5	3	12	7	6	3	8	9	4
10		20	18	22	17	20	15	21	15	19	17	22	14

Beispiel 4:

Algizide Wirkung erfindungsgemäßer Mittel

Die algizide Wirkung bei Verwendung der Mittel nach Tabelle I wird in Chlorella-Algen überprüft. Dazu werden die Mittel mit Wasser in Kontakt gebracht und daraus in unterschiedlichen Zeitabständen entnommene Wasserproben zu standardisierten Algensuspensionen gegeben. Dazu werden 3 cm³ Auslaugwasser in 80 cm³ Algensuspension gegeben. Die Hemmung des Algenwachstums wird nephelometrisch in Prozent gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle V dargestellt.

Tabelle V

Mittel Nr.	Hemmung des Algenwachstums (in % nach Tagen)				
	30	60	120	240	360
1	97	95	92	94	90
2	108	100	95	97	94
3	100	100	100	99	100
4	97	94	95	93	89
5	94	95	93	94	90
6	87	87	89	85	80
7	100	92	94	97	92
8	97	92	94	90	87
9	100	100	100	97	98
10	99	95	96	97	90